

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|  |    |  |
|--|----|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :<br><b>G01N 27/419</b>  | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/15491</b><br>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>8. Juni 1995 (08.06.95)</b> |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/01388<br>(22) Internationales Anmeldedatum: 24. November 1994<br>(24.11.94)  |    | (81) Bestimmungsstaaten: CN, GB, JP, KR, US.<br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>                         |
| (30) Prioritätsdaten:<br>P 43 41 278.5 3. December 1993 (03.12.93) DE  |    |  |
| (71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, D-70442 Stuttgart (DE).  |    |  |
| (72) Erfinder; und<br>(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): FRIESE, Karl-Hermann [DE/DE]; Strohgäustrasse 13, D-71229 Leonberg (DE). GRUENWALD, Werner [DE/DE]; Roemerweg 8, D-70839 Gerlingen (DE).   |    |  |
| (54) Title: LIMITING-CURRENT SENSOR FOR THE DETERMINATION OF THE LAMBDA-VALUE OF A GAS MIXTURE<br>(54) Bezeichnung: GRENZSTROMSENSOR ZUR BESTIMMUNG DES LAMBDAWERTES IN GASGEMISCHEN   |    |  |
| (57) Abstract  |    |  |
| <p>Proposed is a limiting-current sensor for determining the lambda-value of gas mixtures, in particular the exhaust gases from internal-combustion engines. The sensor has, mounted on an oxygen-ion-conducting solid electrolyte, a first electrolytic pump cell (14) and a second electrolytic pump cell (15), each having a first cathode (12) and a second cathode (13) which are exposed to the gas to be analysed in a diffusion barrier (20). The pump cells (14 and 15) are designed in such a way that, at the same external oxygen concentration, different pump currents (<math>I_p</math>) are established so that, at an oxygen concentration which is at least near that of a stoichiometric gas mixture (<math>\lambda = 1</math>), the pump cell (14) with the higher current (<math>I_p</math>) is activated while, at an oxygen concentration outside this range, the pump cell (15) with the lower current (<math>I_p</math>) is operating. To this end, the cathodes (12, 13) are located, spaced apart, with different diffusion paths <math>l_1</math> and <math>l_2</math> along the diffusion barrier (20), the first cathode (12) of the pump cell (14) which is operating when the gas mixture is near-stoichiometric (<math>\lambda = 1</math>) having a shorter diffusion path (<math>l_1</math>) than the second cathode (13) of the other pump cell (15).</p> |    |  |
|  |    |  |

**(57) Zusammenfassung**

Es wird ein Grenzstromsensor zur Bestimmung des Lambdawertes in Gasgemischen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungsmotoren vorgeschlagen. Der Grenzstromsensor besitzt auf einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyt angeordnet eine erste Pumpzelle (14) und eine zweite Pumpzelle (15) mit jeweils einer dem Meßgas über eine Diffusionsstrecke (20) (ausgesetzten ersten Kathode (12) und zweiten Kathode (13). Die Pumpzellen (14 und 15) sind derart ausgeführt, daß sich bei gleicher äußerer Sauerstoffkonzentration verschiedene Pumpströme  $I_p$  einstellen, derart, daß bei einer Sauerstoffkonzentration zumindest in der Nähe eines stöchiometrischen Gasgemisches ( $\lambda = 1$ ) die Pumpzelle (14) mit dem höheren Pumpstrom  $I_p$  aktivierbar ist, während bei einer Sauerstoffkonzentration außerhalb dieses Bereichs die Pumpzelle (15) mit dem niedrigeren Pumpstrom  $I_p$  in Betrieb ist. Dazu sind die Kathoden (12, 13) in der Diffusionsbarriere (20) beabstandet mit jeweils unterschiedlichen Diffusionswegen (1<sub>1</sub>) und (1<sub>2</sub>) angeordnet, wobei die eine Kathode (12) der Pumpzelle (14), welche in der Nähe des stöchiometrischen Gasgemisches ( $\lambda = 1$ ) im Betrieb ist, einen kürzeren Diffusionsweg (1<sub>1</sub>) als die Kathode (13) der anderen Pumpzelle (15) aufweist.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

|    |                                |    |                                   |    |                                |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich                     | GA | Gabon                             | MR | Mauretanien                    |
| AU | Australien                     | GB | Vereinigtes Königreich            | MW | Malawi                         |
| BB | Barbados                       | GE | Georgien                          | NE | Niger                          |
| BE | Belgien                        | GN | Guinea                            | NL | Niederlande                    |
| BF | Burkina Faso                   | GR | Griechenland                      | NO | Norwegen                       |
| BG | Bulgarien                      | HU | Ungarn                            | NZ | Neuseeland                     |
| BJ | Benin                          | IE | Irland                            | PL | Polen                          |
| BR | Brasilien                      | IT | Italien                           | PT | Portugal                       |
| BY | Belarus                        | JP | Japan                             | RO | Rumänien                       |
| CA | Kanada                         | KE | Kenya                             | RU | Russische Föderation           |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan                       | SD | Sudan                          |
| CG | Kongo                          | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden                       |
| CH | Schweiz                        | KR | Republik Korea                    | SI | Slowenien                      |
| CI | Côte d'Ivoire                  | KZ | Kasachstan                        | SK | Slowakei                       |
| CM | Kamerun                        | LI | Liechtenstein                     | SN | Senegal                        |
| CN | China                          | LK | Sri Lanka                         | TD | Tschad                         |
| CS | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | TG | Togo                           |
| CZ | Tschechische Republik          | LV | Lettland                          | TJ | Tadschikistan                  |
| DE | Deutschland                    | MC | Monaco                            | TT | Trinidad und Tobago            |
| DK | Dänemark                       | MD | Republik Moldau                   | UA | Ukraine                        |
| ES | Spanien                        | MG | Madagaskar                        | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland                       | ML | Mali                              | UZ | Usbekistan                     |
| FR | Frankreich                     | MN | Mongolei                          | VN | Vietnam                        |

- 1 -

Grenzstromsensor zur Bestimmung des Lambdawertes in Gasgemischen

**Stand der Technik**

Die Erfindung geht aus von einem Grenzstromsensor zur Bestimmung des Lambdawertes in Gasgemischen nach der Gattung des Hauptanspruchs. Aus der DE-OS 39 08 393 ist ein Grenzstromsensor bekannt, bei dem zur Reduzierung der Ansprechzeit eine zweite Pumpzelle vorgesehen ist, mit der eine konstante Sauerstoffkonzentration im Diffusionskanal einstellbar ist. Die zweite Pumpzelle dient dazu, um frühzeitig den stationären Gleichgewichtszustand des Diffusionsstromes im Diffusionskanal zu erreichen. Eine Verkürzung der Diffusionskanallänge würde zwar ebenfalls eine schnelle Ansprechzeit bewirken, gleichzeitig aber den Grenzstrom zu stark erhöhen. Wegen der begrenzten Strombelastbarkeit der Elektroden bei hohen Sauerstoffkonzentrationen im mageren Gasgemisch ist eine Mindestlänge des Diffusionskanals notwendig.

Für den Einsatz des Grenzstromsensors vom mageren Bereich ( $\lambda > 1$ ) über den stöchiometrischen Bereich ( $\lambda = 1$ ) bis hin zum fetten Bereich ( $\lambda < 1$ ) des Kraftstoff-/Luft-Verhältnisses ist es aus der EP-B1-190 750 bekannt, die Anode der Pumpzelle einer Bezugsatmosphäre auszusetzen. Im mageren Bereich arbeiten diese Sensoren wie die bekannten Magersensor. Die Sauerstoffmoleküle werden

...

- 2 -

an der Kathode reduziert, so daß die Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode durch den  $ZrO_2$ -Festelektrolyt wandern. An der Anode werden die Ionen wiederum in Sauerstoffmoleküle umgewandelt und in die Atmosphäre abgegeben. Bei stöchiometrischen Verhältnissen liegt an der Kathode ein chemisches Gleichgewicht vor, so daß kein Pumpstrom vorliegt. Auch im fetten Bereich werden die Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode aufgrund der anliegenden Pumpspannung gefördert. An der Anode werden sie wiederum umgewandelt in Sauerstoffmoleküle. Gegenüber dem mageren Bereich fließt der Sauerstoffionenstrom in entgegengesetzter Richtung. Dazu ist eine Umpolung der Pumpspannung notwendig. Dies wird dadurch realisiert, daß der Pegel der bei stöchiometrischen Verhältnissen auftretenden EMK als Schaltsignal verwendet wird.

Bei Grenzstromsensoren wird ein Grenzstrom im allgemeinen bei einer konstanten, an den beiden Elektroden des Grenzstromsensors anliegenden Spannung gemessen. Der Grenzstrom ist bei einem sauerstoffhaltigen Meßgas linear vom Sauerstoffpartialdruck so lange abhängig, wie die Diffusion des Gases zur Kathode die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktion bestimmt. Derartige, dem Meßgas insgesamt ausgesetzte Grenzstromsensoren eignen sich zur Erfassung der Sauerstoffkonzentration in mageren Meßgasen. Zwischen den Elektroden stellt sich der Grenzstrom im mageren Bereich ein, sobald die durch die Diffusionsschicht an die Kathode gelangenden Sauerstoffmoleküle in Ionenform schnell abtransportiert werden. Im fetten Bereich tritt der Grenzstrom dann auf, wenn der Anode eine Diffusionsbarriere vorgelagert ist und die Diffusion von  $H_2$  und CO zur Anode geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion ist.

...

- 3 -

Bei langsamem Anwachsen der Pumpspannung vom Wert 0 Volt aus liegen zwischen den Elektroden ohmsche Verhältnisse vor, so daß mit zunehmender Pumpspannung der Pumpstrom ansteigt, bis der Diffusionsgrenzstrom die Begrenzung des Pumpstroms bewirkt. Wäre die Kathode ohne Diffusionsbarriere bzw. nur mit einem geringen Diffusionswiderstand dem Meßgas ausgesetzt, würde insbesondere bei hohen Partialdrücken es zu keiner den Pumpstrom begrenzenden Diffusion kommen, wodurch das Strom-Spannungs-Verhalten des Sensors weiter den ohmschen Bedingungen gehorcht würde. Dadurch steigt die Pumpspannung immer weiter an, so daß sie schließlich auch bei Werten größer 1 Volt nicht in den Grenzstrombereich und damit nicht zur Meßbarkeit des O<sub>2</sub>-Gehalts kommt. Derartig hohe Pumpspannungen führen zur Zerstörung des Festelektrolyten und der Elektrode. Bei niedrigen Partialdrücken würde andererseits bereits ein geringer Diffusionswiderstand ausreichen. Um jedoch den Grenzstromsensor zur Detektierung eines weiten Bereichs von mager bis fett einzusetzen, ist für einen ausreichenden Diffusionswiderstand zu sorgen. Ein ausreichender Diffusionswiderstand, welcher durch einen entsprechenden Diffusionsweg des Meßgases festgelegt wird, besitzt in der Nähe von stöchiometrischen Verhältnissen den Nachteil, daß kaum noch ein Konzentrationsgefälle vorliegt und somit bereits kleine Fluktuationen von Meßgas das Sensorsignal verfälschen. Auch reichen in diesem Fall bereits kleine Spannungen zur Zerstörung des Festelektrolyten.

#### Vorteile der Erfindung

Der erfundungsgemäße Grenzstromsensor mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 hat den Vorteil, daß die Empfindlichkeit des Grenzstromsensors im Bereich um das stöchiometrische Verhältnis ( $\lambda = 1$ ) erhöht wird.

\*\*\*

- 4 -

Mit den in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Grenzstromsensors möglich. Besonders vorteilhaft ist, beide Pumpzellen mit unterschiedlichen Diffusionswiderständen auszuführen. Eine einfache Realisierung unterschiedlicher Diffusionswiderstände wird dadurch erzielt, wenn die Kathoden der beiden Pumpzellen mit unterschiedlichen Diffusionswegen in der Diffusionsbarriere angeordnet sind. Gute Ergebnisse sind erreichbar, wenn der Diffusionsweg der Pumpzelle mit der höheren Empfindlichkeit dem 0,1- bis 0,7-fachen, vorzugsweise dem 0,3-fachen des Diffusionsweges der Pumpzelle mit dem längeren Diffusionsweg entspricht. Eine kostengünstige Ausführung des Grenzstromsensors ist dadurch möglich, für beide Pumpzellen eine gemeinsame Anode mit einer einzigen Anschlußleitung vorzusehen.

#### Zeichnung

Zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung und in der nachfolgenden Beschreibung dargestellt. Es zeigen Figur 1 ein erstes Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Grenzstromsensors für mageres Abgas, Figur 2 die Kennlinie des Grenzstroms über der Sauerstoffkonzentration des Grenzstromsensors gemäß Figur 1, Figur 3 ein zweites Ausführungsbeispiel eines Grenzstromsensors zur Bestimmung des Lambda-Wertes vom mageren Abgas bis hin zum fetten Abgas, Figur 4 eine Kennlinie des Grenzstroms über der Sauerstoffkonzentration des Grenzstromsensors gemäß Figur 3 und Figur 5 den Verlauf der Pumpspannung  $U_p$  über dem Pumpstrom  $I_p$ .

#### Ausführungsbeispiele

Der Grenzstromsensor gemäß Figur 1 besitzt eine erste Festelektrolytfolie 10, beispielsweise aus yttriumstabilisiertem Zirkoniumoxid, mit einer Anode 11 sowie einer ersten Kathode 12 und

...

- 5 -

einer zweiten Kathode 13. Die erste Kathode 12 bildet mit der Anode 11 eine erste Pumpzelle 14 und die zweite Kathode 13 mit der Anode 11 eine zweite Pumpzelle 15. Parallel zur ersten Festelektrolytfolie 10 ist ein zweite Festelektrolytfolie 16 und ein dritte Festelektrolytfolie 17 angeordnet. Zwischen den beiden Festelektrolytfolien 16, 17 ist ein in eine elektrisch isolierende Schicht 18 eingebetteter Heizer 19 positioniert. Die isolierende Schicht 19 besteht beispielsweise aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Anstelle der Festelektrolytfolien 16 und 17 können genausogut andere keramische Folien verwendet werden, beispielsweise aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es versteht sich von selbst, daß bei elektrisch isolierenden keramischen Folien auf die isolierende Schicht 18 zur Einbettung des Heizers 19 verzichtet werden kann.

Zwischen der ersten Festelektrolytfolie 10, der zweiten Festelektrolytfolie 16 und dem dritten Festelektrolytträger 17 ist jeweils ein den Abstand bestimmender gasdichter Rahmen 22 vorgesehen, welcher beispielsweise ebenalls aus Zirkoniumoxid besteht.

Zwischen der ersten Festelektrolytfolie 10 und der zweiten Festelektrolytfolie 16 ist eine Diffusionsbarriere für das Meßgas bildender Diffusionskanal 20 ausgeführt, welcher über ein Diffusionsloch 21 mit dem Meßgas in Verbindung steht. Die Anode 11 und die beiden Kathoden 12, 13 sind beispielsweise ringförmig um das Diffusionsloch 21 herumgelegt. Die erste Kathode 12 ist dabei mit einem Diffusionsweg  $l_1$  näher zum Diffusionsloch 21 positioniert als die zweite Kathode 13 mit einem Diffusionsweg  $l_2$ . Der Diffusionsweg  $l_1$  zur ersten Katode 12 beträgt beispielsweise das 0,3-fache des Diffusionsweges  $l_2$  der zweiten Kathode 13. Zur Ausbildung eines entsprechenden Diffusionswiderstandes ist der Diffusionskanal 20 mit einem porösen Material, beispielsweise aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefüllt. Die Porengröße gibt dabei unter anderem den Diffusionswiderstand an.

...

- 6 -

Die Anode 11 und die Kathoden 12, 13 sind mit einer Pumpspannungsquelle U verbunden, wobei der Anschluß an die Kathoden 12, 13 über einen Schalter 24 wahlweise schaltbar ist. Im Stromkreis ist ferner zur Messung des Grenzstromes  $I_{p1}$  ein Ampéremeter 23 angeordnet. Anstelle des Ampéremeter 23 ist bei der praktischen Anwendung in einem Kraftfahrzeug eine Steuereinheit zur Steuerung des Kraftstoff-Luftgemisches vorgesehen.

Aus Figur 2 geht die Kennlinie des Pumpstromes  $I_p$  der beiden Pumpzellen 14, 15 über der  $O_2$ -Konzentration C hervor. Der Grenzstrom  $I_p$  der beiden Pumpzellen wird vom Ampéremeter 23 gemessen. Bei einer hohen Sauerstoffkonzentration im Meßgas (Luft = 20,5%) ist die zweite Kathode 13 über den Schalter 24 mit der Spannungsquelle U verbunden. Mit abnehmender Sauerstoffkonzentration C verringert sich der Grenzstrom  $I_{p2}$  der zweiten Pumpzelle 15. Sobald ein vorbestimmten Schwellwert  $C_s$  der Sauerstoffkonzentration C erreicht ist, wird die Pumpspannung U auf die erste Kathode 12 gelegt. Dazu wird der Schalter 24 entsprechend der punktierten Linie in Figur 1 betätigt. Die Betätigung des Schalters 24 erfolgt von einer nicht dargestellten Steuerungsschaltung, wobei der Schwellwert  $C_s$  mittels einer stromproportionalen Pumpspannung definiert wird. Der nunmehr vom Ampéremeter 23 gemessene Grenzstrom  $I_{p1}$  ist bei der selben Sauerstoffkonzentration bedeutend höher als der Grenzstrom  $I_{p2}$  der zweiten Pumpzelle 15. Mit abnehmender Sauerstoffkonzentration wird der Grenzstrom  $I_{p1}$  der ersten Pumpzelle 14 immer geringer, bis er bei einer Sauerstoffkonzentration von  $10^{-10}$  bar, was einem stöchiometrischen Verhältnis ( $\lambda = 1$ ) entspricht, zu Null wird. Bereits aus der Steilheit der Kennlinie des Grenzstromes  $I_{p1}$  der ersten Pumpzelle 14 wird deutlich, daß bereits geringe  $O_2$ -Konzentrationsschwankungen des Meßgases in der Nähe von  $\lambda = 1$  eine deutliche Veränderung des Grenzstromes  $I_{p1}$  bewirken. Dies

...

- 7 -

bedeutet schließlich eine höhere Empfindlichkeit des Grenzstromsensors im Bereich nahe von  $\lambda = 1$ . Die Größe des Schwellwertes  $C_s$ , bei der die Umschaltung von der zweiten Pumpzelle 15 auf die erste Pumpzelle 14 erfolgt, ist abhängig von der Positionierung der ersten Kathode 12 im Diffusionskanal 20.

Ein zweites Ausführungsbeispiel für eine Grenzstromsonde, welche als Breitbandsensor vom mageren Bereich bis zum fetten Bereich eines Gasgemisches einsetzbar ist, geht aus Figur 3 hervor. Bei diesem Grenzstromsensor ist die Anode 11 in einem Referenzkanal 25 angeordnet. Der Referenzkanal 25 steht beispielsweise mit der Atmosphäre in Verbindung. Das Meßgas wird, wie beim Sensor gemäß Figur 1, über das Diffusionsloch 21 und die Diffusionsbarriere 20 zu den beiden Kathoden 12 und 13 geführt. Die Anordnung der Kathoden 12 und 13 sowie ihr Diffusionsweg  $l_1$  und  $l_2$  entspricht der Ausführungsform gemäß Figur 1. Die Kathoden 12, 13 sind im vorliegenden Ausführungsbeispiel jedoch auf der zweiten Festelektrolytfolie 16 angeordnet. Die erste Festelektrolytfolie 10 enthält, wie im ersten Ausführungsbeispiel, das Diffusionsloch 21. An die Anode 11 schließt sich eine weitere keramische Folie 26 an, in welcher der Referenzkanal 25 eingebracht ist. Im vorliegenden Ausführungsbeispiel ist zwecks besserer Wärmeleitung der Heizer 19 mit der isolierenden Schicht 18 unmittelbar zum Referenzkanal 25 hin angeordnet. Es ist aber genauso denkbar, zwischen der Isolationsschicht 18 und dem Referenzkanal 25 eine zusätzliche keramische Folie vorzusehen.

Die in Figur 4 dargestellte Kennlinie zeigt den Verlauf des Pumpstroms  $I_p$  von einer Sauerstoffkonzentration im mageren Abgas ( $\lambda > 1$ ) über die Sauerstoffkonzentration bei  $\lambda = 1$  bis hin zu einer Sauerstoffkonzentration im fetten Abgas ( $\lambda < 1$ ). Die Sauerstoffkonzentration im fetten Abgas gibt den Fehlbetrag an Sauerstoff an, der

...

- 8 -

notwendig ist, um das Gasgemisch auf  $\lambda = 1$  einzustellen. In diesem Zusammenhang sind die im Koordinatensystem als negative Werte ausgewiesenen Sauerstoffkonzentrationen zu verstehen. Der Verlauf der Kennlinie im mageren Abgas entspricht dem Verlauf gemäß Figur 2. Bei weiterer Annäherung an  $\lambda = 1$  wird die Pumpspannung  $U_p$  gemäß Figur 5 auf einen konstanten Wert von beispielsweise 300 Milivolt gehalten.

Bei  $\lambda = 1$  baut sich, wie schon oben beschrieben, eine der äußeren Pumpspannung entgegengesetzte EMK (Nernst-Spannung) auf, wodurch der vom Ampéremeter 23 gemessene Grenzstrom  $I_{p1}$  zu Null wird. Der Sauerstoffpartialdruck im Diffusionskanal 20 stellt sich dabei auf etwa  $10^{-10}$  bar ein. Beim Übergang ins fette Abgas ( $\lambda < 1$ ) überwiegt die EMK mit etwa 900 Milivolt. Diese Spannung wirkt jedoch nicht effektiv, da zum einen sie gegen die von außen angelegte Pumpspannung  $U_p$  arbeitet und zum anderen sie sich vor allem bei größeren Pumpströmen durch den Innenwiderstand der EMK-Spannungsquelle reduziert. Wird die von außen angelegte Pumpspannung  $U_p$  nicht zu groß gewählt und ist der Innenwiderstand der EMK-Spannungsquelle klein, so entwickelt sich unter dem Einfluß der EMK für  $\lambda < 1$  ein anodischer Grenzstrom  $I_{p1}'$ , wobei wiederum bei Überschreiten eines bestimmten, einstellbaren Schwellwertes  $C_S$ , auf die zweite Kathode 13 mittels des Schalters 24 geschaltet wird. Dabei fällt der vom Ampéremeter 23 gemessene Grenzstrom  $I_{p1}'$  gemäß der strich-punktierten Linie schlagartig auf einen niedrigeren Wert ab, bis der anodische Grenzstrom  $I_{p2}'$  an der zweiten Katode 13 einsetzt. Mit fallender Sauerstoffkonzentration steigt nun der anodische Grenzstrom  $I_{p2}'$  weiter an, jedoch mit einer geringeren Steigung als der anodische Grenzstrom  $I_{p1}'$  der ersten Pumpzelle 14.

...

- 9 -

Zum Umschalten von der ersten Katode 12 auf die zweite Kathode 13 und umgekehrt kann auch ein Schwellwert für den Grenzstrom eingestellt werden. Im Betrieb der entsprechenden Pumpzelle wird wieder mit stromproportionaler Pumpspannung gearbeitet.

Die Herstellung des erfundungsgemäßen Grenzstromsensors erfolgt in bekannter Weise in Laminier- und Siebdrucktechnik und durch anschließendes co-sintern.

- 10 -

### Ansprüche

1. Grenzstromsensor zur Bestimmung des Lambdawertes in Gasgemischen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungsmotoren, mit einer ersten und einer zweiten Pumpzelle mit jeweils auf einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyt angeordneten Pumpolektroden, wobei die Kathoden der Pumpolektroden dem zu messenden Gasgemisch über eine Diffusionsbarriere ausgesetzt sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Pumpzellen (14, 15) derart ausgeführt sind, daß sich bei gleicher äußerer Sauerstoffkonzentration verschiedene Pumpströme  $I_p$  einstellen, derart, daß bei einer Sauerstoffkonzentration in einem Bereich in der Nähe eines stöchiometrischen Gasgemisches ( $\lambda = 1$ ) die Pumpzelle (14) mit dem höheren Pumpstrom  $I_p$  aktivierbar ist, während bei einer Sauerstoffkonzentration außerhalb dieses Bereichs die Pumpzelle (15) mit dem niedrigeren Pumpstrom  $I_p$  in Betrieb ist.
2. Grenzstromsensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel (24) vorgesehen sind, welche in Abhängigkeit von einem vorgegebenen Schwellwert für die Sauerstoffkonzentration die eine oder die andere Pumpzelle (14, 15) aktivieren.
3. Grenzstromsensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwellwert zum Umschalten von der einen auf die andere Pumpzelle (14, 15) mittels eines Pumpstroms ( $I_p$ ) vorgebbar ist.
4. Grenzstromsensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwellwert zum Umschalten von der einen auf die andere Pumpzelle (14, 15) mittels einer stromproportionalen Pumpspannung ( $U_p$ ) vorgebbar ist.

\*\*\*

- 11 -

5. Grenzstromsensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pumpzellen (14, 15) jeweils unterschiedliche Diffusionswiderstände aufweisen, wobei die Pumpzelle (14), welche in der Nähe des stöchiometrischen Gasgemisches ( $\lambda = 1$ ) im Betrieb ist, einen geringeren Diffusionswiderstand als die andere Pumpzelle (15) besitzt.

6. Grenzstromsensor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathoden (12, 13) in der Diffusionsbarriere (20) beabstandet mit jeweils unterschiedlichen Diffusionswegen ( $l_1$ ) und ( $l_2$ ) angeordnet sind, wobei die eine Kathode (12) der ersten Pumpzelle (14) einen geringeren Diffusionsweg ( $l_1$ ) als die andere Kathode (13) der zweiten Pumpzelle (15) aufweist.

7. Grenzstromsensor nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge des Diffusionswegs ( $l_1$ ) der eine Kathode (12) zwischen dem 0,1- und dem 0,7-fachen des Diffusionsweges ( $l_2$ ) der anderen Kathode (13), vorzugsweise bei dem 0,3-fachen des Diffusionswegs ( $l_2$ ) liegt.

8. Grenzstromsensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beide Pumpzellen (14, 15) eine gemeinsame als Anode (11) geschaltete Pumpelektrode aufweisen.

9. Grenzstromsensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pumpspannung ( $U_p$ ) der Pumpzelle (14), welche in der Nähe des stöchiometrischen Gasgemisches ( $\lambda = 1$ ) im Betrieb ist, auf einen konstanten Wert haltbar ist.

10. Grenzstromsensor nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Pumpspannung ( $U_p$ ) kleiner als die Nernst-Spannung, vorzugsweise 300 mV ist.

1/4

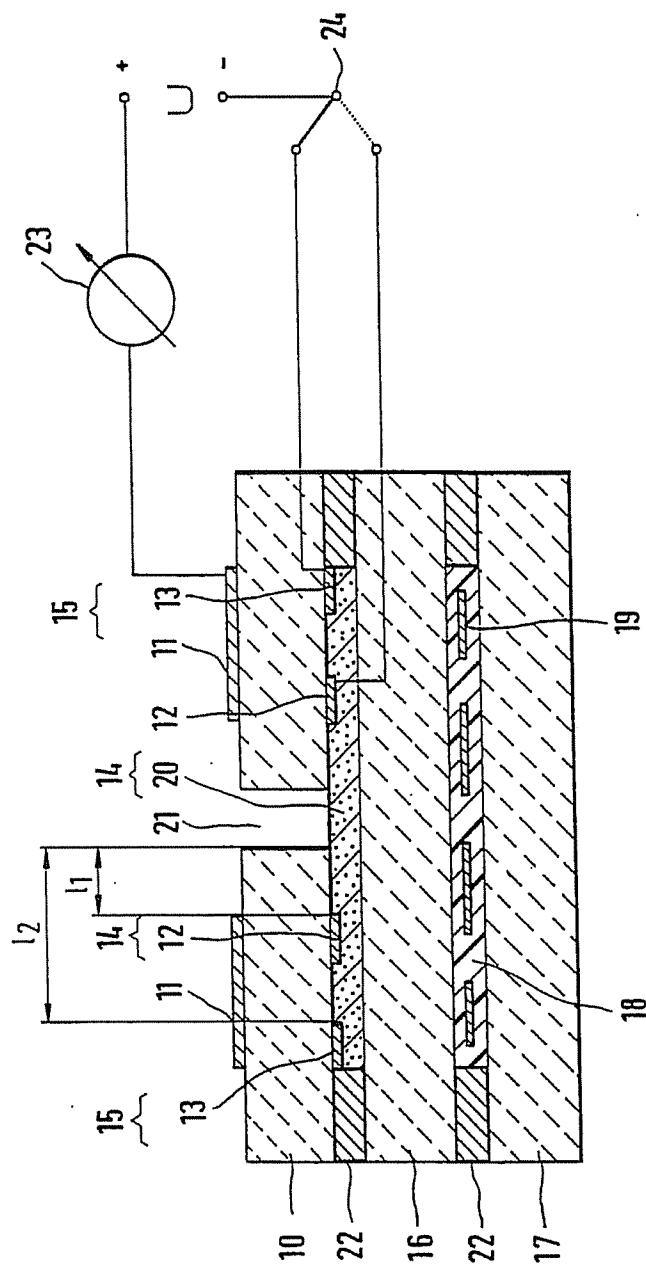


Fig.1

2/4

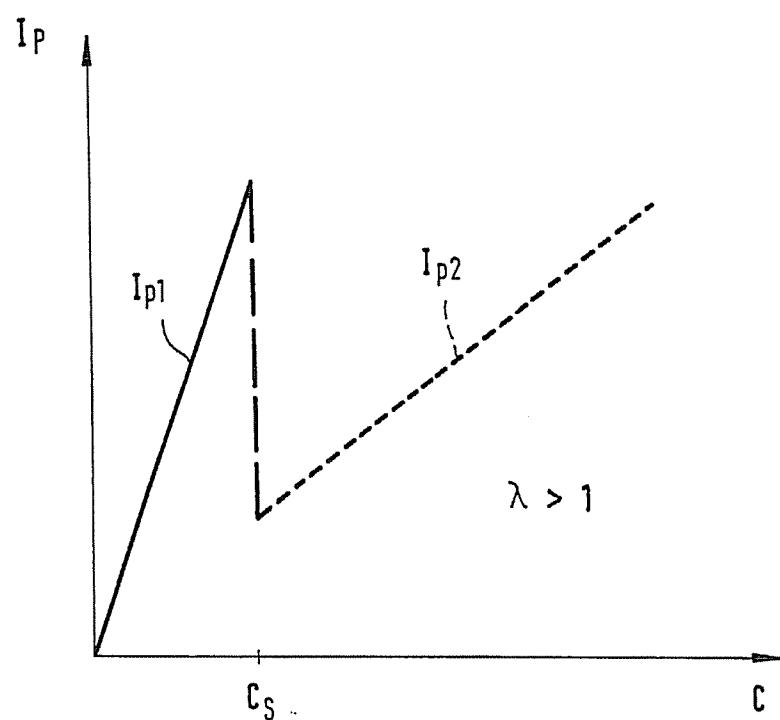


Fig.2

3/4

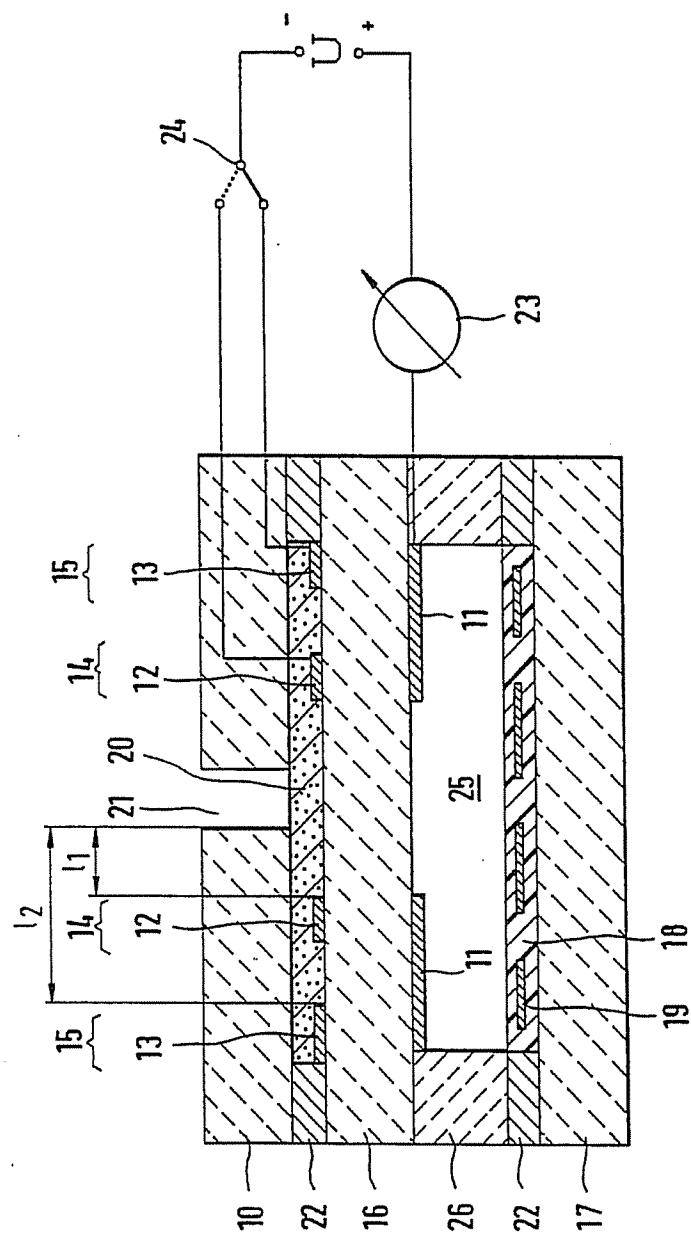


Fig. 3

4/4

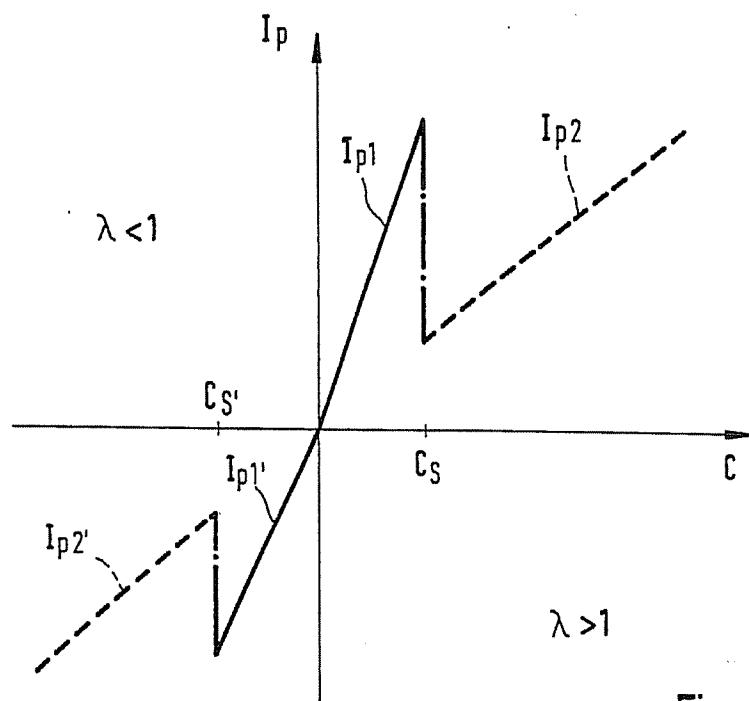


Fig.4

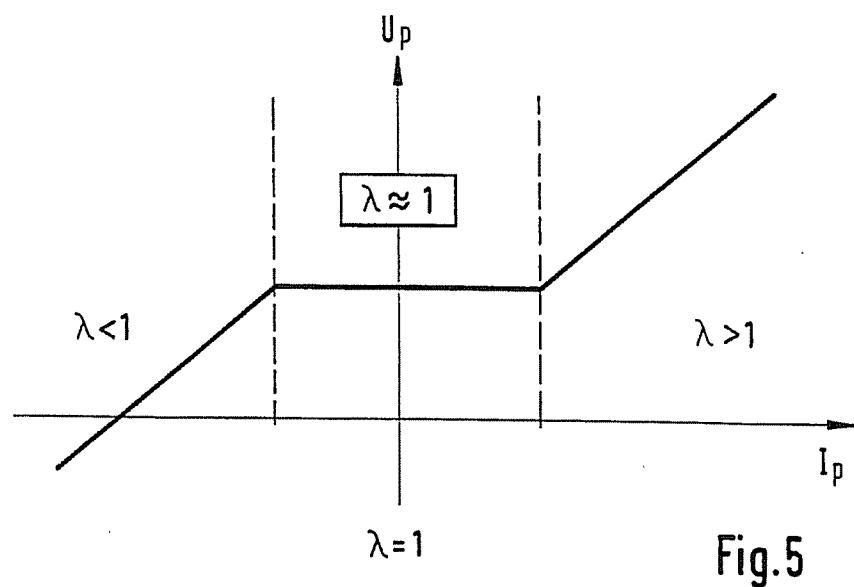


Fig.5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No  
PCT/DE 94/01388

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 G01N27/419

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages            | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | WO,A,90 10862 (R. BOSCH) 20 September 1990<br>cited in the application<br>see abstract<br>--- | 1                     |
| P,A        | DE,A,42 26 537 (R. BOSCH) 17 February 1994<br>see claims<br>---                               | 1                     |
| A          | EP,A,0 361 692 (FORD-WERKE) 4 April 1990<br>see abstract<br>---                               | 1                     |
| A          | EP,A,0 194 082 (NGK INSULATORS) 10<br>September 1986<br>see abstract<br>---                   | 1                     |
| A          | EP,A,0 190 750 (HITACHI) 13 August 1986<br>cited in the application<br>see claims<br>-----    | 1                     |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel, or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

25 January 1995

Date of mailing of the international search report

= 8. 02. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

CALLEWAERT, H

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 94/01388

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) |          | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|----------|------------------|
| WO-A-9010862                           | 20-09-90         | DE-A-                   | 3908393  | 27-09-90         |
|  |                  | DE-D-                   | 59003262 | 02-12-93         |
|  |                  | EP-A-                   | 0462989  | 02-01-92         |
|  |                  | JP-T-                   | 4504170  | 23-07-92         |
| DE-A-4226537                           | 17-02-94         | WO-A-                   | 9404913  | 03-03-94         |
|  |                  | EP-A-                   | 0607384  | 27-07-94         |
| EP-A-0361692                           | 04-04-90         | CA-A-                   | 1321618  | 24-08-93         |
|  |                  | JP-A-                   | 2122255  | 09-05-90         |
|  |                  | US-A-                   | 5145566  | 08-09-92         |
|  |                  | US-A-                   | 5288375  | 22-02-94         |
| EP-A-0194082                           | 10-09-86         | JP-B-                   | 5018058  | 10-03-93         |
|  |                  | JP-A-                   | 61194345 | 28-08-86         |
|  |                  | JP-B-                   | 5018059  | 10-03-93         |
|  |                  | JP-A-                   | 61243355 | 29-10-86         |
|  |                  | US-A-                   | 4645572  | 24-02-87         |
| EP-A-0190750                           | 13-08-86         | JP-A-                   | 61180131 | 12-08-86         |
|  |                  | DE-A-                   | 3685126  | 11-06-92         |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Intern:  des Aktenzeichen  
PCT/DE 94/01388

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 G01N27/419

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile      | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A          | WO,A,90 10862 (R. BOSCH) 20. September 1990<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Zusammenfassung<br>--- | 1                  |
| P,A        | DE,A,42 26 537 (R. BOSCH) 17. Februar 1994<br>siehe Ansprüche<br>---                                    | 1                  |
| A          | EP,A,0 361 692 (FORD-WERKE) 4. April 1990<br>siehe Zusammenfassung<br>---                               | 1                  |
| A          | EP,A,0 194 082 (NGK INSULATORS) 10. September 1986<br>siehe Zusammenfassung<br>---                      | 1                  |
| A          | EP,A,0 190 750 (HITACHI) 13. August 1986<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche<br>-----        | 1                  |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die auf einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfahrung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfahrung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfahrung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25. Januar 1995

28.02.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

CALLEWAERT, H

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern:  des Aktenzeichen

PCT/DE 94/01388

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |          | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|----------|-------------------------------|
| WO-A-9010862                                       | 20-09-90                      | DE-A-                             | 3908393  | 27-09-90                      |
|  |                               | DE-D-                             | 59003262 | 02-12-93                      |
|  |                               | EP-A-                             | 0462989  | 02-01-92                      |
|  |                               | JP-T-                             | 4504170  | 23-07-92                      |
| DE-A-4226537                                       | 17-02-94                      | WO-A-                             | 9404913  | 03-03-94                      |
|  |                               | EP-A-                             | 0607384  | 27-07-94                      |
| EP-A-0361692                                       | 04-04-90                      | CA-A-                             | 1321618  | 24-08-93                      |
|  |                               | JP-A-                             | 2122255  | 09-05-90                      |
|  |                               | US-A-                             | 5145566  | 08-09-92                      |
|  |                               | US-A-                             | 5288375  | 22-02-94                      |
| EP-A-0194082                                       | 10-09-86                      | JP-B-                             | 5018058  | 10-03-93                      |
|  |                               | JP-A-                             | 61194345 | 28-08-86                      |
|  |                               | JP-B-                             | 5018059  | 10-03-93                      |
|  |                               | JP-A-                             | 61243355 | 29-10-86                      |
|  |                               | US-A-                             | 4645572  | 24-02-87                      |
| EP-A-0190750                                       | 13-08-86                      | JP-A-                             | 61180131 | 12-08-86                      |
|  |                               | DE-A-                             | 3685126  | 11-06-92                      |